

Rapid identification of plastics by mass spectrometry - using laser beam for local heating in inert atmos. and heated capillary for direct transfer

Patent number: DE4200497

Publication date: 1993-07-15

Inventor: CSANYI-PAVICIC ANNA DIPL CHEM (DE); SCHNUG JUERGEN (DE)

Applicant: BAYER AG (DE)

Classification:

- **international:** G01N27/62; G01N33/44

- **european:** G01N33/44

Application number: DE19924200497 19920110

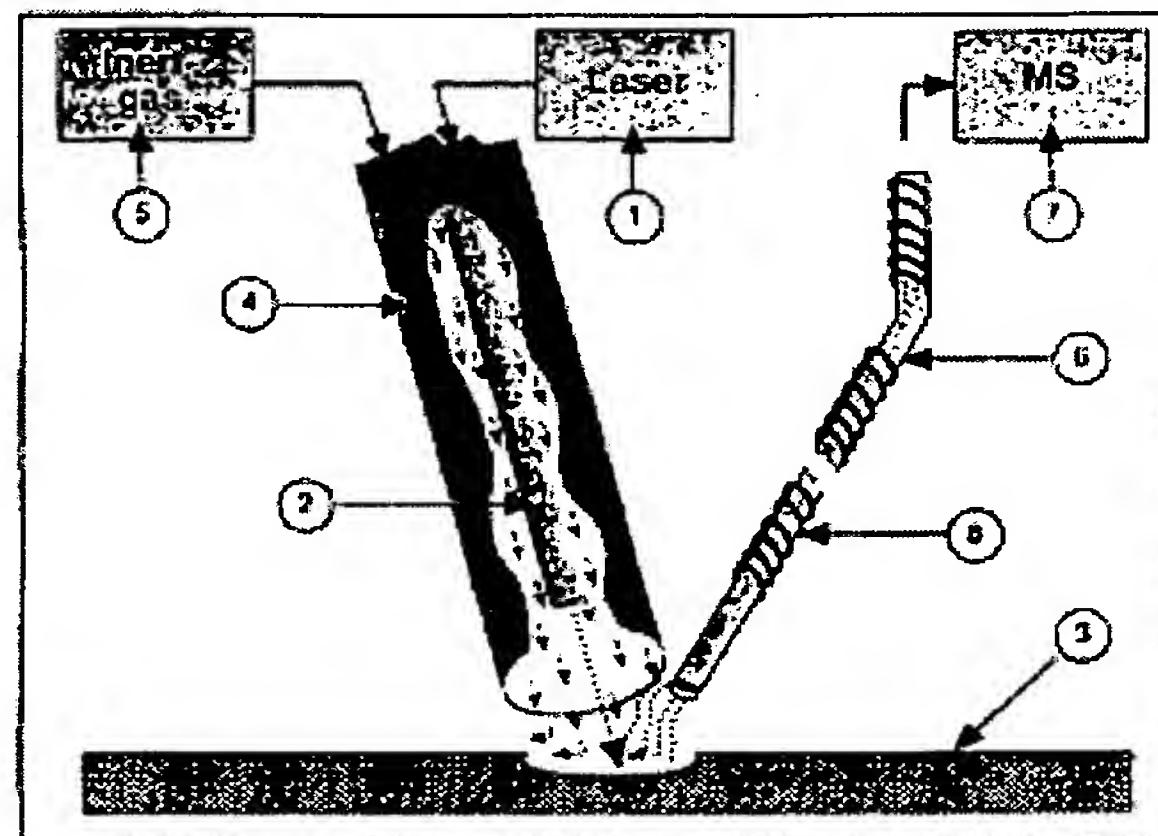
Priority number(s): DE19924200497 19920110

Abstract of DE4200497

In rapid identification of plastics (1) by mass spectrometry, (a) the (1) under test is heated locally to 600-800 deg.C under protective gas, using a laser ray; and (b) characteristic (1) degradation prods. are passed through a heated capillary into the mass spectrometer, where they are identified. The appts. used is also claimed.

Appts. consists of a mass spectrometer (7) with a sampling head, comprising a sample tube (4) connected to an inert gas source (5). The tube contains a waveguide (2) for irradiating the sample surface with laser light and a heatable (8) suction capillary (6) connected to the mass spectrometer.

USE/ADVANTAGE - Pyrolysis is carried out in situ and no sample prepnr. is necessary, whilst the degradation prods. pass directly into the mass spectrometer. The process uses a readily available technique, gives very rapid results and can be carried out by relatively unskilled workers. It is esp. used for identifying plastics for recycling.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

1992-07-11

⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 42 00 497 A 1

⑯ Int. Cl. 5:
G 01 N 33/44
G 01 N 27/62

DE 42 00 497 A 1

⑯ Aktenzeichen: P 42 00 497.7
⑯ Anmeldetag: 10. 1. 92
⑯ Offenlegungstag: 15. 7. 93

- ⑯ Anmelder:
Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE
- ⑯ Erfinder:
Csanyi-Pavicic, Anna, Dipl.-Chem., 4019 Monheim,
DE; Schnug, Jürgen, 4200 Oberhausen, DE
- ⑯ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht zu ziehende Druckschriften:

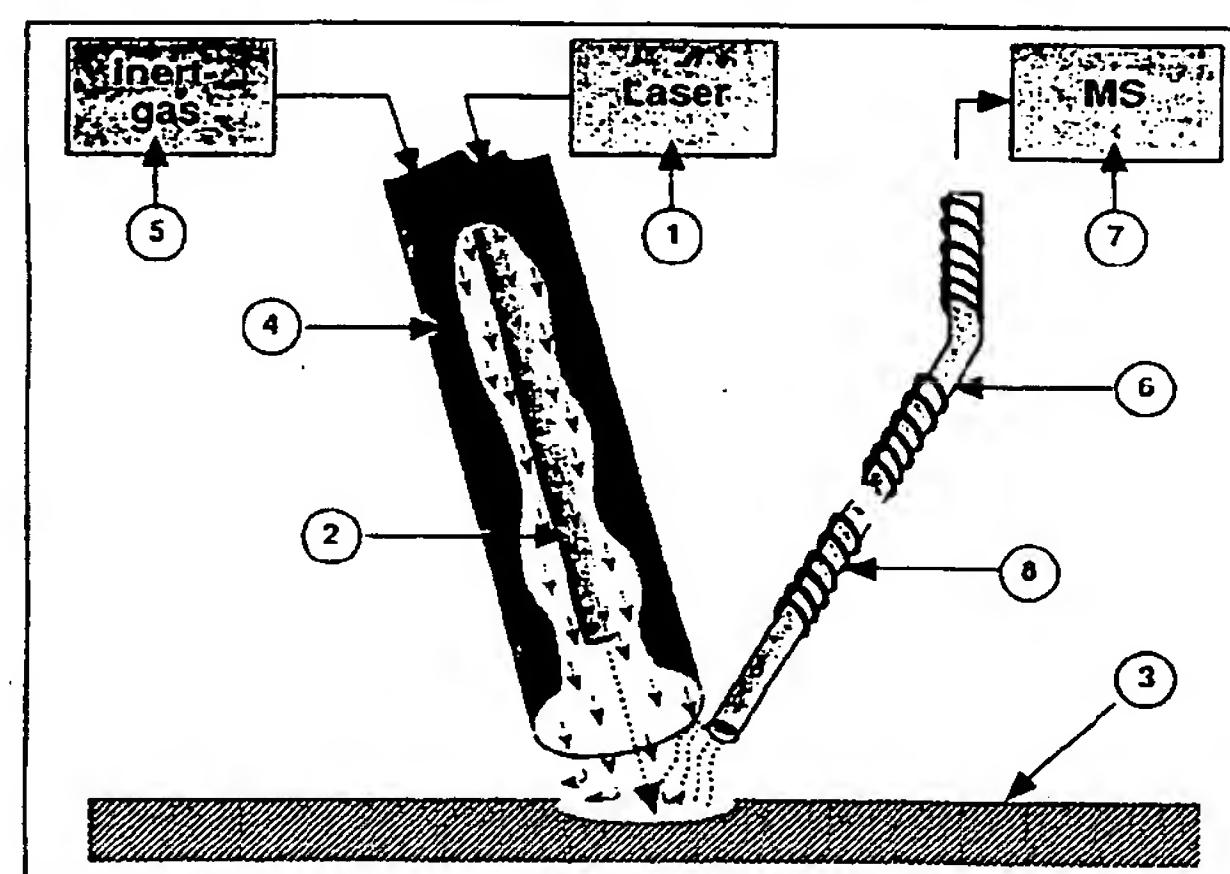
DE 40 24 130 A1
DE 39 13 785 A1
DE 37 18 672 A1
DE 36 19 886 A1
DE 31 37 568 A1
DE 27 34 918 A1
US 35 64 901
EP 03 06 307 A2

JOHLMAN, Caroly L.;
et.al.: Laser Desorption/ Ionization Fourier Transform
Mass Spectrometry and Fast Atom Bombardment

Spectra of Nonvolatile Polymer Additives. In:
Anal.Chem., 62,1990, S.1167-1172;
TEMBREULL,Roger;
LUBMAN,David M.: Pulsed Laser Desorption with
Resonant Two-Photon Ionization Detection in
Supersonic Beam Mass Spectrometry. In:
Anal.Chem., Bd.58,1986,S.1299-1303;
LINDNER,Buko;
SEYDEL,Ulrich: Laser Desorption
MassSpectrometry of Nonvolatiles unter Shock
Wave Con-ditons. In: Anal.Chem.,Bd.57,S.895-899;

⑯ Verfahren und Vorrichtung zur schnellen Identifizierung von Kunststoffen mit Hilfe der Massenspektrometrie

⑯ Das Verfahren zur Identifizierung von Kunststoffen beruht
darauf, daß die zu untersuchende Kunststoffprobe (3) mit
einem Laserstrahl unter Schutzgas lokal auf eine Temperatur
von 600°C bis 800°C erhitzt wird und die entstehenden
stoffspezifischen Abbauprodukte durch eine beheizte Kapil-
lare (6) in ein Massenspektrometer (7) überführt und dort
identifiziert werden. Zu diesem Zweck ist ein spezieller
Probennahmekopf vorgesehen, der aus einem mit einer
Inertgasquelle (5) verbundenen Sondenrohr (4) besteht, das
einen Lichtleiter (2) für die Bestrahlung der Probenoberflä-
che mit Laserlicht und eine mit dem Massenspektrometer (7)
verbundene beheizbare Absaugkapillare (6) enthält.



DE 42 00 497 A 1

Beschreibung

Zur Identifizierung von Kunststoffen (Homopolymere, Co- und Terpolymere, Polymerblends) werden heute überwiegend analytische Methoden aus dem Bereich der Infrarotspektroskopie (IR) sowie aus dem Bereich der Gaschromatographie mit einem Massenspektrometer als Detektor (GC/MS) verwendet. Dabei wird häufig von einem pyrolytischen Abbau des Polymeren Gebrauch gemacht; d. h. das Polymer wird thermisch zerstellt. Die bisher verwendeten Verfahren haben jedoch den Nachteil, daß eine relativ aufwendige Probenvorbereitung bzw. Probennahme notwendig ist. Abgesehen von der Probenpräparation muß in jedem Falle ein aliquoter Probenanteil manuell in das Analysensystem eingebracht werden. Dazu sind zahlreiche Arbeitsschritte erforderlich.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur schnellen Erkennung bzw. Charakterisierung oder Identifizierung von Kunststoffen mit Hilfe der Massenspektrometrie einschließlich der dazugehörigen Vorrichtungen zu entwickeln.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß der zu untersuchende Kunststoff mit einem Laserstrahl unter Schutzgas lokal auf eine Temperatur von 600°C bis 800°C erhitzt wird und die entstehenden stoffspezifischen Abbauprodukte durch eine beheizte Kapillare in das Massenspektrometer überführt und dort identifiziert werden.

Die Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens ist erfindungsgemäß dadurch gekennzeichnet, daß das Massenspektrometer mit einem Probennahmekopf ausgestattet wird, der aus einem mit einer Inertgasquelle verbundenen Sondenrohr besteht, das einen Lichtleiter für die Bestrahlung der Probenoberfläche mit Laserlicht enthält und eine mit dem Massenspektrometer verbundene beheizbare Absaugkapillare aufweist.

Vorteilhaft ist die Absaugkapillare innerhalb des Sondenrohres angeordnet. Eine weitere Verbesserung besteht darin, daß das Sondenrohr an seinem Ende mit einer Schutzhülle umgeben ist.

Die mit der Erfindung erzielten Vorteile bestehen insbesondere darin, daß die pyrolytische Zersetzung der Kunststoffprobe "vor Ort" unter Inertgas erfolgt und keine Probenpräparation erforderlich ist. Die entstehenden Polymerabbauprodukte gelangen ohne weitere Zwischenschritte über die Kapillare direkt in das Massenspektrometer. Damit steht eine leicht handhabbare Analysentechnik zur Verfügung, mit der sich eine Schnellerkennung von Kunststoffen in kürzester Zeit auch von weniger gut geschultem Personal durchführen läßt. Eine wichtige Anwendung dieses Verfahrens liegt auf dem Gebiet der Wiederverwendung bzw. der Aufarbeitung von Kunststoffabfällen (Recycling). Da zu diesem Zweck stoffspezifische Methoden zur Anwendung kommen, ist die vorherige Charakterisierung und Identifizierung solcher Kunststoffe von großer Bedeutung.

Im folgenden werden Ausführungsbeispiele der Erfindung anhand von Zeichnungen näher erläutert.

Es zeigen:

Fig. 1 das Verfahrensprinzip,

Fig. 2 einen Probennahmekopf mit Schutzhülle und

Fig. 3 einen Probennahmekopf mit seitlich angeordneter Absaugkapillare.

Gemäß **Fig. 1** wird der von einem Laser 1 kommende Lichtstrahl in ein als Lichtleiter wirkendes Glasfaserkabel 2 eingekoppelt, das kurz oberhalb der zu untersuchenden Kunststoffprobe 3 endet. Der Lichtleiter 2 ist

von einem Sondenrohr 4 umgeben, das mit einer Inertgasquelle 5 verbunden ist. Durch den Laserstrahl wird die Kunststoffoberfläche auf Temperaturen zwischen 600 und 800°C erhitzt. Dabei entstehen stoffspezifische Verbindungen (Monomere, Dimere und andere charakteristische Abbauprodukte), die mittels einer Absaugkapillare 6 in ein Massenspektrometer 7 überführt werden. Die Kapillare 6 führt dabei unmittelbar zur Ionenquelle des Massenspektrometers. Die Beheizung der Kapillare ist erforderlich, um Memory-Effekte durch kondensierende Polymerbruchstücke zu vermeiden. Durch die Beheizung wird der optimale Transport der Abbauprodukte zum Massenspektrometer gewährleistet. Die Kapillare 6 endet unmittelbar oberhalb der Kunststoffoberfläche im Bereich des Auftrefforts des Laserstrahls. Der Durchmesser und die Länge der Kapillare 6 müssen so gewählt werden, daß einerseits das Vakuum im Massenspektrometer nicht beeinträchtigt wird und andererseits die strömungsbedingte Trägheit der Anzeige der ins Massenspektrometer gelangenden Abbauprodukte nicht zu groß wird. Bei den mit einem Massenstrom von 1 ml/min durchgeföhrten Versuchen betrug z. B. die Länge der Kapillare 50 m und der Innendurchmesser 0,25 mm. Die Kapillare kann aber verkürzt werden, wenn ein Hochvakuumventil oder eine Drossel dazwischen geschaltet wird. Als Strahlungsquelle für die pyrolytische Zersetzung der Kunststoffprobe wurde ein Nd:YAG-Laser mit einer Wellenlänge von 1064 nm verwendet.

Um eine Oxidation des Kunststoffes zu verhindern, muß der Zutritt von Luftsauerstoff ausgeschlossen werden. Zu diesem Zweck wird die Kunststoffoberfläche mit Schutzgas beaufschlagt (gespült), das durch das Sondenrohr 4 strömt. Als Schutzgas kann ein Inertgas, z. B. Helium oder Argon, verwendet werden.

Die Identifizierung der thermischen Abbauprodukte im Massenspektrometer erfolgt mit Hilfe bekannter Methoden, z. B. Klassifizierung und Charakterisierung von Massenfragmenten und/oder Zuordnung durch Vergleich mit gespeicherten Informationen (MS-Bibliothek).

In **Fig. 2** ist die technische Ausführung des Probennahmekopfes dargestellt. Der Probennahmekopf besteht aus dem mit der Inertgasquelle verbundenen Sondenrohr 4 mit dem Lichtleiter 2 und der Absaugkapillare 6, die hier innerhalb des Sondenrohres angeordnet ist. Das Ende des Sondenrohres 4 ist von einer Schutzhülle 9 umgeben, die Fremdeinflüsse, wie z. B. Luftzirkulation, verhindert. Mit Hilfe der Schutzhülle 9 kann auch ein reproduzierbarer Abstand zwischen dem Ende des Sondenrohres 4 und der zu untersuchenden Kunststoffoberfläche 3 eingehalten werden. Dieser Abstand liegt in der Größenordnung von 2–3 cm.

Bei der in **Fig. 3** dargestellten alternativen Ausführung eines Probennahmekopfes ist die Absaugkapillare 6 seitlich am Sondenrohr 4 angeordnet. Der Laserstrahl zur Verdampfung und pyrolytischen Zersetzung des Kunststoffes wird wiederum mittels eines innerhalb des Sondenrohres 4 angeordneten Lichtleiters 2 eingekoppelt. Wie in **Fig. 2**, endet die Absaugkapillare in unmittelbarer Nähe (ca. 1–2 mm) des Laserstrahl-Auftreffpunktes. Zu diesem Zweck kann das Sondenrohr mit einem Distanzhalter oder wie in **Fig. 2** gezeigt, mit einer Schutzhülle 9 versehen werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur schnellen Identifizierung von

Kunststoffen mit Hilfe der Massenspektrometrie, dadurch gekennzeichnet, daß der zu untersuchende Kunststoff (3) mit einem Laserstrahl unter Schutzgas lokal auf eine Temperatur von 600°C bis 800°C erhitzt wird und die entstehenden stoffspezifischen Abbauprodukte durch eine beheizte Kapillare (6) in das Massenspektrometer (7) überführt und dort identifiziert werden.

5

2. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1, bestehend aus einem Massenspektrometer (7) mit einem Probennahmekopf, dadurch gekennzeichnet, daß der Probennahmekopf aus einem mit einer Inertgasquelle (5) verbundenen Sondenrohr (4) besteht, das einen Lichtleiter (2) für die Bestrahlung der Probenoberfläche mit Laserlicht enthält und eine mit dem Massenspektrometer (7) verbundene beheizbare (8) Absaugkapillare (6) aufweist.

10

3. Vorrichtung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Absaugkapillare (6) innerhalb des Sondenrohrs (4) angeordnet ist.

15

4. Vorrichtung nach Anspruch 2 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Sondenrohr (4) an seinem Ende mit einer Schutzglocke (9) verbunden ist.

20

25

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

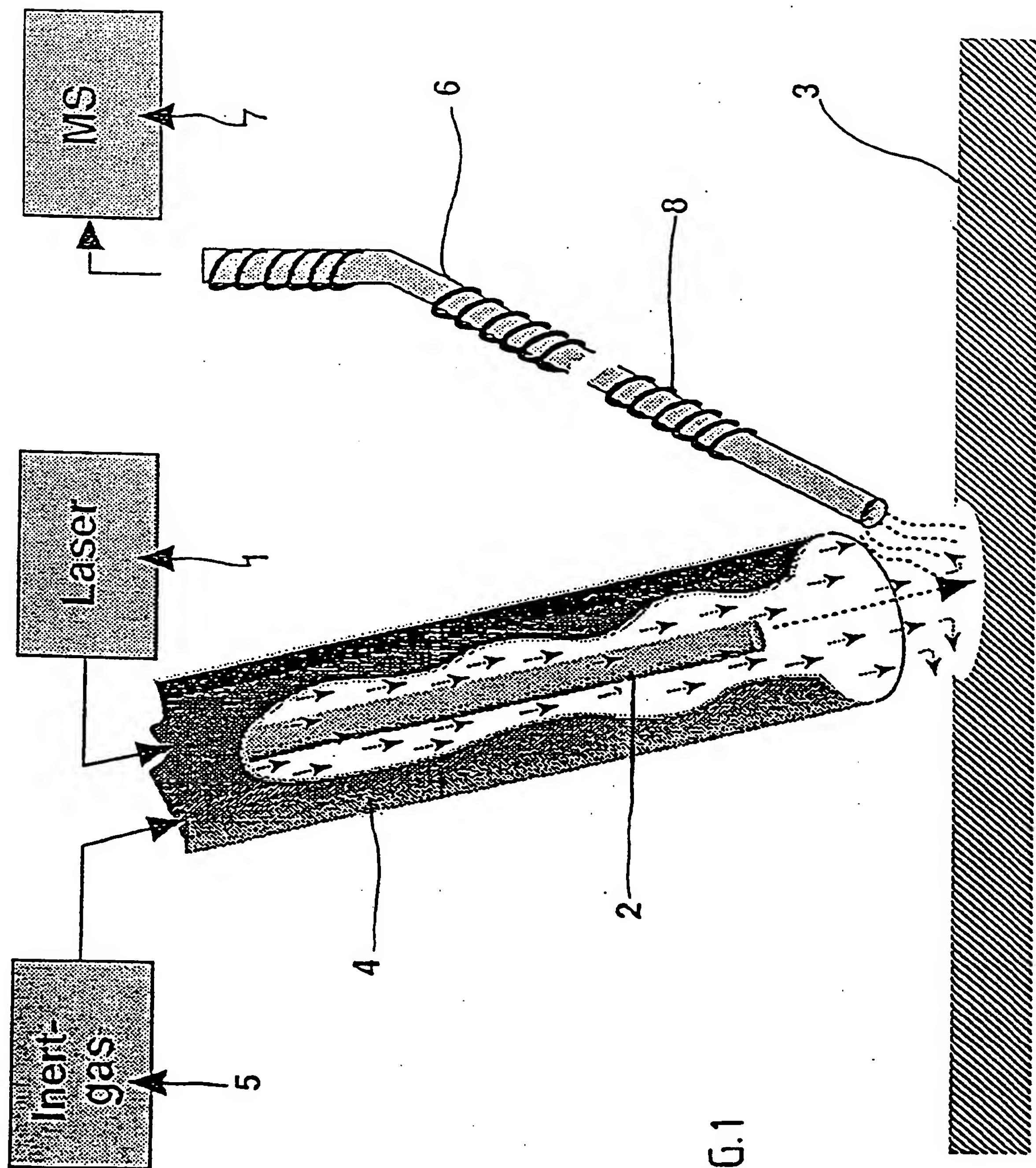


FIG. 1

FIG. 2

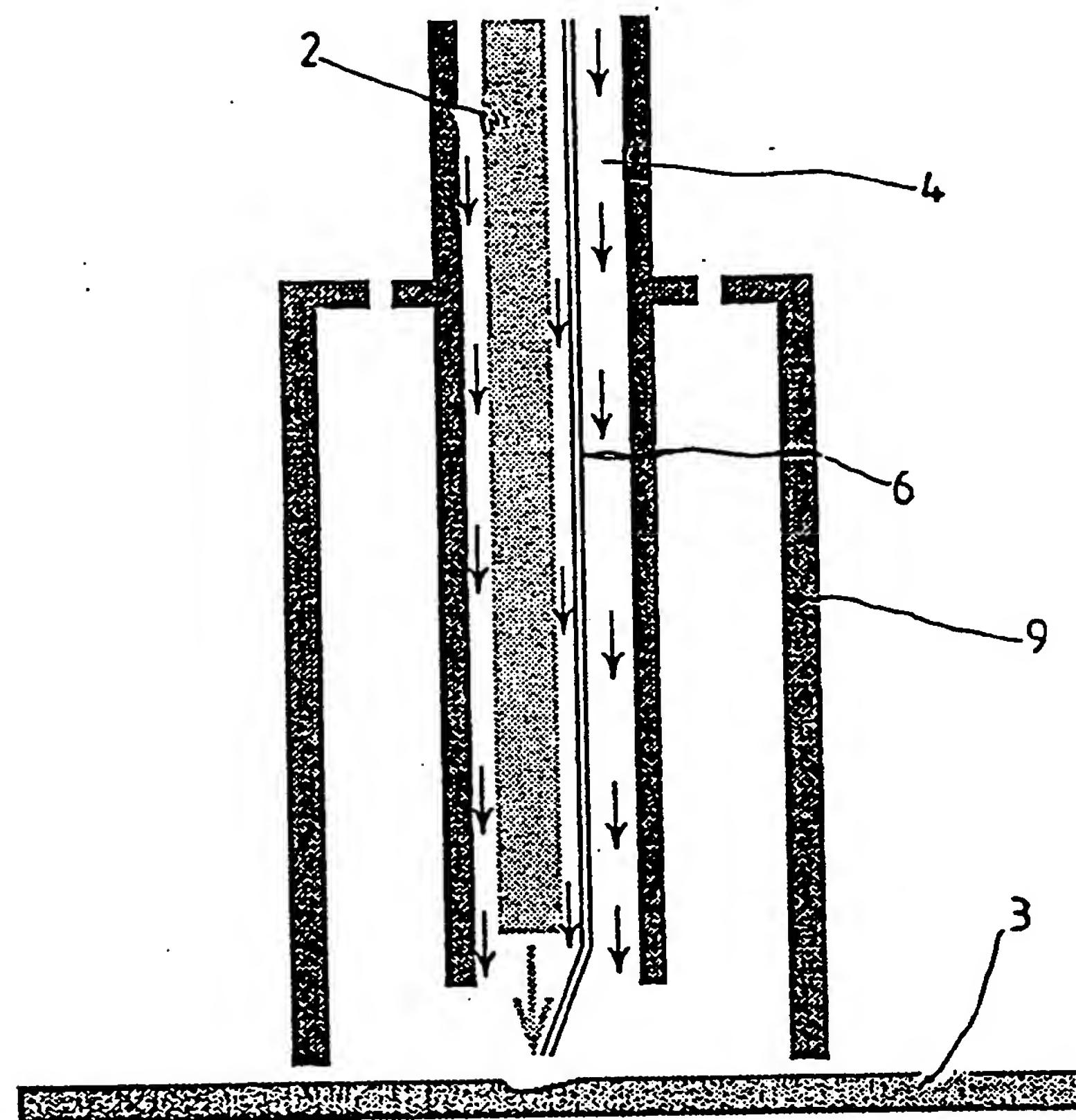


FIG. 3

